



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



- I NORTO BRIDARDI IL BERRIL GALER SINI I I II DE DERDO RERIO DEGLE ILLI BERRI LA IL BURGELI SODI LUCI FORDI

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/092019 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation': HOIC 1/14, 7/02
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCTVDE03/012/4

(22) Internationales Annoldedatum;

14. Артії 2003 (14,04,2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 18 154.3 . 23. April 2002 (23,04,2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EPCOS AG [DEDDE]: St.-Martin-Str. 53, 81669 München (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder oner für US); KIRSTEN, Lutz [DI9AT]; Stallhof 40, A-8510 Stainz (AT).
- (74) Anwalt: EPPING HERMANN FISCHER PATEN-TANWALTSGESELUSCHAFT MBH; Ridlerstrasse 55, 80339 Munich (DI).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (84) Bestimmungsstanten (regional): europäisches Patent (AT. BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, BE, ES, Ft, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

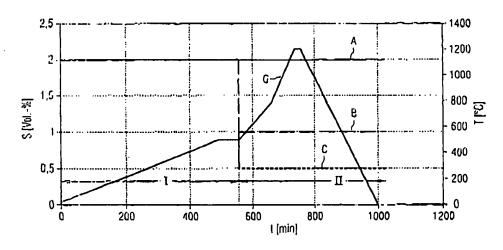
Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Tide: POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT (PTC) COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: PTC-BAUELEMENT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG 🗀



(57) Abstract: The invention relates to methods for producing a component comprising a base body (8) that contains overlapping ceramic layers (4), which are separated from one another by electrode layers (5). These ceramic layers (4) contain a ceramic material that has a positive temperature coefficient at least in one characteristic curve portion of the R/I characteristic curve. The inventive methods comprise the following steps: (a) producing a stack of layers consisting of ceramic green films (1) with electrode layers (5) situated therebetween, and; (b) removing binding agents and sintering the stack of layers inside an atmosphere having a lower oxygen content than that of air. This enables the production of PIC components that have a small volume and low resistance.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Bauelements mit einem Grundkörper (8), enthaltend übereinanderliegende Keramikschichten (4), die durch Elektrodenschichten (5) voneinander getrennt sind, bei dem die Keramikschichten (4) ein Keramiknaterial enthalten, das zumindest in einem Kennlinfentell der R/T-Kennlinfe einen positiven Temporaturkoeffizienten aufweist mit den Schritten: a) Herstellen eines Schichtstapels aus keramischen Grünfolion (1) mit dazwischenliegenden Elektrodenschichten (5), b) Entbindern und Sintern des Schichtstapels in einer Atmosphäre, die gegenüber Luft einen abgesenkten Sauerstoffgehalt aufweist. Es gelingt die Herstellung von PTC-Bauelementen mit kleinem Volumen und kleinem Widerstand.







WO 03/092019 A1



vor Ablant der für Anderungen der Ausprüche gehenden Frist: Veröffentlichung wird wiederhoh, falls Anderungen einretten Zur Erkkirung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkurzungen wird auf die Erklärungen ("Guidanee Notes om Codes and Abbreviations") am Anjang jeder regularen Ausgabe der PCT-Guzette verwiesen

S.07/36

1

Beschreibung

PTC-Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

5 Die Erfindung betrifft ein PTC-Bauelement sowie ein Verfahren zur Herstellung des Bauelements.

Für keramische Kaltleiter, d.h. Bauelemente mit positivem Temperaturkoeffizient des Widerstands, sogenannte PTC
10 Elemente, sind keine üblicherweise verwendete temperaturstabile Elektroden aus Edelmetall geeignet. Diese können keinen ohmschen Kontakt zwischen der Keramik und den metallischen Elektroden aufbauen. Daher weisen PTC-Elemente mit (Innen-) Elektroden aus Edelmetall einen unzulässig hohen Widerstand auf. Die als Elektrodenmaterial geeigneten unedlen Metalle überstehen jedoch in der Regel nicht den Sinterprozeß, der für den Aufbau von Vielschichtbauelementen erforderlich ist.

Aus der Druckschrift DE 19719174 A1 ist ein keramischer Kaltleiter in Vielschichtbauweise bekannt, der Aluminium umfassende Elektrodenschichten aufweist. Diese bilden zur Keramik
einen ohmschen Kontakt auf und lassen sich bei Temperaturen
bis 1200° ohne Beschädigung sintern. Nachteilig an diesem
Vielschichkaltleiterbauelement ist jedoch, daß das Aluminium
aus den Elektrodenschichten teilweise in die Keramik eindiffundiert und dabei die Bauelementeigenschaften mittel- oder
langfristig beeinträchtigt oder das Bauelement gar unbrauchbar macht.

Aus der Druckschrift DE 100 18 377 Cl ist ein PTC-Bauelement bekannt, das ein Vielschichtbauelement aus übereinandergestapelten Keramikschichten ist und das in einer Atmosphäre mit hohem Sauerstoffgehalt gesintert beziehungsweise nachgetempert wird. Das PTC-Bauelement enthält Innenelektroden mit Wolfram übersteht zwar den Sinterprozeß.

2

Durch die Sinterung beziehungsweise anschließende Temperung bei hohem Sauerstoff-Partialdruck besteht jedoch die Gefahr der Oxidation der Innenelektroden, woraus PTC-Bauelemente mit hohem ohmschen Widerstand resultieren, was unerwünscht ist.

5

10

20

Eine Sinterung an sauerstoffhaltiger Atmosphäre ist andererseits notwendig, um die korngrenzenaktiven Schichten der PTC-Keramik (auf Basis von dotiertem BaTiO₃) beim Abkühlen aufzubauen. Es resultiert die Eigenschaft, daß bei einer bestimmten Temperatur, abhängig von der genauen Zusammensetzung der Keramik, der Widerstand der Keramik sprunghaft ansteigt.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines PTC-Bauelements anzugeben, das es erlaubt,
15 PTC-Bauelemente mit niedrigem Volumen und gleichzeitig geringem ohmschen Widerstand herzustellen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Patentanspruch 7 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den abhängigen Patentansprüchen 8 bis 17 zu entnehmen.

Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines PTC-Bauelements angegeben mit den Schritten:

- a) Herstellen eines Schichtstapels aus keramischen Grünfolien mit dazwischenliegenden Elektrodenschichten
 - b) Entbindern und Sintern des Schichtstapels in einer Atmosphäre, die gegenüber Luft einen abgesenkten Sauerstoffgehalt aufweist.

30

35

Unter einem PTC-Bauelement ist ein Bauelement zu verstehen mit einem Grundkörper, enthaltend übereinanderliegende Keramikschichten, die durch Elektrodenschichten voneinander getrennt sind, bei dem die Keramikschichten ein Keramikmaterial enthalten, das zumindest in einem Kennlinienteil der R/T-Kennlinie einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist.

10

20

25

30,

35

P2002,0291

3

Ferner weist das Bauelement seitlich angebrachte Sammelelektroden auf, wobei die Elektrodenschichten alternierend mit diesen Sammelelektroden kontaktiert sind.

Dadurch, daß sowohl das Entbindern als auch das Sintern in einer Atmosphäre mit niedrigem Sauerstoffgehalt durchgeführt wird, kann eine Oxidation des in den Innenelektroden enthaltenen Metalls gehemmt werden, was die Herstellung von PTC-Bauelementen mit verbesserten Eigenschaften erlaubt.

Besonders vorteilhaft ist es dabei, wenn der Sauerstoffgehalt während des Sinterns, wo i. a. höhere Temperaturen als beim Entbindern verwendet werden, weiter erniedrigt ist.

Insbesondere erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von PTC-Bauelementen, die ein Volumen V und einen ohmschen Widerstand R aufweisen, der zwischen den Sammelelektroden bei einer Temperatur zwischen 0° C und 40° C gemessen wird, wobei gilt: V·R < 600.

Es gelingt also die Herstellung von PTC-Bauelementen, die bei kleinem Volumen gleichzeitig einen geringen ohmschen Widerstand aufweisen, was im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung von PTC-spezifischen Anwendungen wünschenswert ist.

Es hat sich gezeigt, daß aus Wolfram bestehende oder wolframhaltige Elektroden den für das keramische Bauelement erforderlichen Sinterprozeß überstehen und dabei einen guten ohmschen Kontakt zur Keramik ausbilden. Beim Sintern werden
höchstens geringe Diffusionsprozesse des Wolframs in die Keramik beobachtet, die die keramischen Bauelementeigenschaften
beeinträchtigen könnten. Gleichzeitig weist Wolfram eine mit
Edelmetallen vergleichbare gute elektrische Leitfähigkeit
auf, die für reines Wolfram etwa drei mal so hoch ist wie die
von Silber, so daß Elektrodenschichten mit ausreichender
elektrischer Tragfähigkeit bereits mit dünneren Wolframschichten erzielt werden können. Außerdem stellt Wolfram ein

4

kostengünstiges Elektrodenmaterial dar, das z.B. wesentlich kostengünstiger ist als Edelmetalle wie Palladium oder Platin.

Im folgenden wird die Erfindung insbesondere das Verfahren zur Herstellung des Bauelements anhand von Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen Figuren näher erläutert. Die Figuren dienen nur der Veranschaulichung der Erfindung und sind nur schematisch und nicht maßstabsgetreu.

Figur 1

zeigt eine mit einer Elektrodenschicht bedruckte keramische Grünfolie in perspektivischer Darstellung

15 Figur 2

zeigt ein erfindungsgemäßes Vielschichtbauelement im schematischen Querschnitt

Figur 3

zeigt eine in mehrere Bauelemente aufteilbare keramische Grünfolie mit aktiven und passiven Bereichen in der

20

10

Draufsicht

Figur 4

zeigt einen Schichtenstapel keramischer Grünfolie im Querschnitt.

25

Figuren 5 A bis D zeigen je ein Temperatur-/Sauerstoffprofil für die Entbinderung beziehungsweise Sinterung eines Schichtstapels.

Zur Herstellung keramischer Grünfolien wird das keramische Ausgangsmaterial fein vermahlen und homogen mit einem Bindermaterial vermischt. Die Folie wird anschließend durch Folienziehen oder Foliengießen in einer gewünschten Dicke hergestellt.

35

Figur l zeigt eine solche Grünfolie l in perspektivischer Darstellung. Auf eine Oberfläche der Grünfolie l wird nun in 10

P2002,0291

5

dem für die Elektrode vorgesehenen Bereich eine Elektrodenpaste 2 aufgebracht. Dazu eignen sich eine Reihe von insbesondere Dickschichtverfahren, vorzugsweise Aufdrucken, beispielsweise mittels Siebdruck. Zumindest im Bereich einer Kante der Grünfolie 1, wie beispielsweise in Figur 1 dargestellt, oder nur im Bereich einer Ecke der Grünfolie verbleibt ein nicht von Elektrodenpaste bedeckter und hier als passiver Bereich 3 bezeichneter Oberflächenbereich. Möglich ist es auch, die Elektrode nicht als flächige Schicht aufzubringen, sondern strukturiert, gegebenenfalls als durchbrochenes Muster.

Die Elektrodenpaste 2 besteht aus metallischen, metallisches Wolfram oder eine Wolframverbindung umfassenden Partikeln zur Herstellung der gewünschten Leitfähigkeit, ggf. sinterfähigen 15 keramischen Partikeln zur Anpassung der Schwundeigenschaften der Elektrodenpaste an die der Keramik und einem ausbrennbaren organischen Binder, um eine Formbarkeit der keramischen Masse bzw. einen Zusammenhalt der Grünkörper zu gewährleisten. Dabei können Partikel aus reinem Wolfram, Partikel aus 20 Wolframlegierung, Wolframverbindung oder gemischte Partikel aus Wolfram und anderen Metallen verwendet werden. Die Elektrodenschichten und damit die Elektrodenpaste können auch weitere Wolframverbindungen wie beispielsweise Wolframcarbid, Wolframnitrid oder auch Wolframoxid (WO) enthalten. Entschei-25 dend ist lediglich, daß das Wolfram in einer Oxidationsstufe vorliegt, die kleiner als + 6 ist, so daß es seine Funktion beim Sperrschichtabbau noch erfüllen kann.

Bei keramischen Vielschichtbauelementen, die einer nur geringen mechanischen Belastung ausgesetzt sind, ist es auch möglich, in der Elektrodenpaste auf die keramischen Anteile ganz zu verzichten. Der Wolframanteil kann in weiten Bereichen variieren, wobei ggf. die Sinterbedingungen auf die Elektrodenpastenzusammensetzung anzupassen sind. Der Abbau der Sperrschicht bei Kaltleitermaterial wird regelmäßig mit Wolframan-

S.12/36

35

P2002,0291

6

teilen von 3 und mehr Gewichtsprozent (bezogen auf die metallischen Partikel) erreicht.

Anschließend werden die bedruckten Grünfolien 9 in einer gewünschten Anzahl so zu einem Folienstapel übereinandergeschichtet, daß (grüne) Keramikschichten 1 und Elektrodenschichten 2 alternierend übereinander angeordnet sind.

Bei der späteren Kontaktierung werden die Elektrodenschichten außerdem alternierend auf unterschiedlichen Seiten des Bau-10 elements mit Sammelelektroden verbunden, um die Einzelelektroden parallel zu verschalten. Dazu ist es vorteilhaft, erste und zweite Grünfolien 9 mit unterschiedlicher Orientierung der aufgedruckten Elektrodenschichten 2 so zu stapeln, daß deren passive Bereiche 3 alternierend nach unterschiedli-15 chen Seiten weisen. Vorzugsweise wird dazu eine einheitliche Elektrodengeometrie gewählt, wobei erste und zweite Grünfolie 9 sich dadurch unterscheiden, daß sie im Folienstapel gegeneinander um 180° gedreht sind. Möglich ist es jedoch auch, für das Bauelement einen Grundriß mit höherer Symmetrie aus-20 zuwählen, so daß zur Herstellung einer alternierenden Kontaktierung ein Verdrehen um andere Winkel als 180° möglich ist, beispielsweise um 90° bei Vorsehen eines quadratischen Grundrisses. Möglich ist es jedoch auch, bei jeder zweiten Grünfolie 9 das Elektrodenmuster um einen bestimmten Betrag gegen 25 das der ersten Grünfolien so zu versetzen, daß jeder passive Bereich 3 in der jeweils benachbarten Grünfolie über einem mit Elektrodenpaste bedruckten Bereich angeordnet ist.

Anschließend wird der auf Grund des Binders noch formelastische Folienstapel durch Pressen und gegebenenfalls Zuschneiden in die gewünschte äußere Form gebracht. Danach wird der Folienstapel entbindet und gesintert, und zwar entweder getrennt oder in einem Schnitt.

Nach der Sinterung entsteht aus den einzelnen Grünfolienschichten ein monolithischer keramischer Bauelementkörper 8,

7

der einen festen Verbund der einzelnen Keramikschichten 4 aufweist. Dieser feste Verbund ist auch an den Verbindungsstellen Keramik/Elektrode/Keramik gegeben. Figur 2 zeigt ein fertiges erfindungsgemäßes Vielschichtbauelement 8 im schematischen Querschnitt. Im Bauelementkörper sind alternierend Keramikschichten 4 und Elektrodenschichten 5 übereinander angeordnet. An zwei einander gegenüberliegenden Seiten des Bauelementkörpers werden nun Sammelelektroden 6, 6' erzeugt, die jeweils mit jeder zweiten Elektrodenschicht 5 in elektrischem Kontakt stehen. Dazu kann beispielsweise zunächst eine Metal-10 lisierung, üblicherweise aus Silber auf der Keramik erzeugt werden, beispielsweise durch stromlose Abscheidung. Diese kann anschließend galvanisch verstärkt werden, z.B. durch Aufbringen einer Schichtfolge Ag/Ni/Sn. Dadurch wird die Lötfähigkeit auf Platinen verbessert. Es sind jedoch auch andere 15 Möglichkeiten der Metallisierung beziehungsweise der Erzeugung der Sammelelektroden 6, 6', beispielsweise Sputtern geeignet.

20 Das in der Figur 2 dargestellte Bauelement 8 weist auf beiden Hauptoberflächen Keramikschichten als Abschlußschichten auf. Dazu kann zum Beispiel als oberste Schicht eine unbedruckte Grünfolie 1 vor dem Sintern in den Folienstapel eingebaut werden, so daß der Stapel nicht mit einer Elektrodenschicht 2 25 abschließt. Für mechanisch besonders beanspruchte keramische Bauelemente ist es auch möglich, die oberste und die unterste keramische Schicht im Stapel dicker zu gestalten als die übrigen Keramikschichten 4 im Stapel. Dazu können beim Aufstapeln des Folienstapels als unterste und oberste Schichten mehrere unbedruckte Grünfolien 1 ohne Elektrodenschicht ein-30 gebaut und zusammen mit dem restlichen Grünfolienstapel verpreßt und gesintert werden.

Figur 3 zeigt eine mit einem Elektrodenmuster 2 bedruckte
35 Grünfolie, die ein Aufteilen in mehrere Bauelemente mit jeweils kleinerer Grundfläche ermöglicht. Die nicht mit Elektrodenpaste bedruckten passiven Bereiche 3 werden so angeord-

8

net, daß sich durch abwechselndes Stapeln von ersten und zweiten Grünfolien der zur Kontaktierung geeignete alternierende Versatz der Elektroden im Stapel einstellen läßt. Dies kann erreicht werden, wenn die ersten und zweiten Grünfolien jeweils gegeneinander um z.B. 180° verdreht sind, oder wenn 5 allgemein erste und zweite Grünfolien ein gegeneinander versetzt Elektrodenmuster aufweisen. Die Schnittlinien 7, entlang der sich die Grünfolie beziehungsweise der daraus hergestellte Schichtenstapel in einzelne Bauelemente vereinzeln läßt, sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Möglich 10 sind jedoch auch Elektrodenmuster, bei denen die Schnittführungen zum Vereinzeln so gelegt werden können, daß keine Elektrodenschicht durchtrennt werden muß. Jede zweite Elektrodenschicht ist dann aber vom Stapelrand her kontaktierbar. Gegebenenfalls werden dazu die Stapel nach dem Vereinzeln und 15 Sintern vor dem Aufbringen der Sammelelektroden 6, 6' noch abgeschliffen, um die zu kontaktierenden Elektrodenschichten freizulegen.

Figur 4 zeigt einen so hergestellten Schichtenstapel im sche-20 matischen Ouerschnitt. Man erkennt, daß bei der Vereinzelung des Schichtenstapels entlang der Schnittlinien 7 Bauelemente entstehen, die jeder für sich den gewünschten Versatz der Elektroden 4 aufweisen. Die Zerteilung eines solchen mehrere Bauelementgrundrisse umfassenden Folienstapels in einzelne 25 Folienstapel der gewünschten Bauelementgrundfläche erfolgt vorzugsweise nach dem Verpressen der Folienstapel, beispielsweise durch Schneiden oder Stanzen. Anschließend werden die Folienstapel gesintert. Möglich ist es jedoch auch, den mehrere Grundrisse von Bauelementen umfassenden Folienstapel zu-30 nächst zu sintern und die Einzelbauelemente erst anschließend durch Sägen der fertig gesinterten Keramik zu vereinzeln. Abschließend werden wiederum Sammelelektroden 6 aufgebracht.

35 Ein erfindungsgemäßes PTC-Bauelement besteht aus einer Bariumtitanat-Keramik der allgemeinen Zusammensetzung

9

(Ba,Ca,Sr,Pb)TiO₃, die mit Donatoren und/oder Akzeptoren, beispielsweise mit Mangan und Yttrium dotiert ist.

Das Bauelement kann beispielsweise 5 bis 20 oder auch mehr Keramikschichten samt der dazugehörigen Elektrodenschichten, zumindest aber zwei innenliegende Elektrodenschichten umfassen. Die Keramikschichten weisen üblicherweise jeweils eine Dicke von 30 bis 200 μ m auf. Sie können jedoch auch größere oder kleinere Schichtdicken besitzen.

10

15

5

Die äußere Dimension eines Kaltleiterbauelements in erfinderischer Vielschichtbauweise kann variieren, liegt jedoch für mit SMD verarbeitbare Bauelemente üblicherweise im Bereich weniger Millimeter. Eine geeignete Größe ist beispielsweise die von Kondensatoren bekannte Bauform 2220. Geometrien und Bauelementetoleranzen ergeben sich dabei aus der Norm CECC 32101-801 oder auch aus anderen Normen. Das Kaltleiterbauelement kann jedoch auch noch kleiner sein.

Die Figuren 5 A bis D zeigen ein Temperatur-/Sauerstoffprofil für die Entbinderung beziehungsweise Sinterung eines Schichtstapels mit variablem Sauerstoffgehalt.

Die Figuren 5 A bis D zeigen jeweils ein gleiches Temperaturprofil, das mit unterschiedlich verlaufenden Sauerstoffprofilen kombiniert ist. Der Temperaturverlauf ist durch die
durchgezogene Kurve G angegeben. Der Bereich I zwischen den
Zeiten 0 und 260 Minuten ist der Bereich der Entbinderung.
Dabei steigt die Temperatur gleichmäßig von 20° C bis 500° C
an. In diesem Zeitbereich beträgt der Sauerstoffgehalt 2
Vol.-%.

An den Bereich I schließt sich der Bereich II an, der bei der Zeit 280 Minuten beginnt und bei der Zeit 500 Minuten endet. In diesem Bereich II erfolgt die Sinterung des Schicht-

35 In diesem Bereich II erfolgt die Sinterung des Schichtstapels. Dabei wird die Temperatur ausgehend von der Endtem10

15

35

P2002,0291

10

peratur 500° C der Entbinderung weiter erhöht bis zu einer Temperatur 1200° C und danach wieder abgesenkt.

Während des Sinterns (Bereich II) kann der Sauerstoffgehalt entweder bei 2 Vol.-%, also bei dem Wert der Entbinderung gehalten werden (Kurve A in Figur 5 A) oder aber der Sauerstoffgehalt wird nach Abschluß des Entbinderns auf einem niedrigeren Wert wie beispielsweise 1 Vol.-% (Kurve B in Figur 5 A) oder auch 0,5 Vol.-% (Kurve C in Figur 5 A) abgesenkt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Sauerstoffgehalt stufenweise, gegenläufig zur ansteigenden Temperatur abzusenken (vergleiche Kurve D in Figur 5 B). In Figur 5 C ist eine weitere Variante dargestellt, wonach gemäß Kurve E der Sauerstoffgehalt während des Sinterns kontinuierlich abgesenkt wird auf einen Wert von 0,5 Vol.-%.

Desweiteren kann es von Vorteil sein wie in Figur 5 D, Kurve
20 F dargestellt, den Sauerstoffgehalt mit steigender Temperatur
abzusenken und ihn nach Überschreiten des Temperaturmaximums
von 1200° C wieder schrittweise ansteigen zu lassen. Dies hat
den Vorteil, daß bei kleineren Temperaturen als der maximalen
Sintertemperatur wieder vermehrt Sauerstoff für die Keramik
25 zur Verfügung steht, was die Eigenschaften der Keramik verbessert. Dadurch können die korngrenzenaktiven Schichten der
PTC-Keramik besser aufgebaut werden.

Desweiteren ist es vorteilhaft, wenn die Prozesse Entbinderung und Sinterung unmittelbar aufeinanderfolgen, ohne daß
zwischendurch die Temperatur auf Raumtemperatur beziehungsweise unterhalb der maximalen Entbinderungstemperatur 500° C
abgesenkt wird. Daraus ergibt sich eine Verkürzung der Prozeßzeit sowie eine geringere Oxidation von Wolfram.

Vorzugsweise wird für die Prozesse Entbinderung beziehungsweise Sinterung eine Atmosphäre verwendet, die ein Gemisch



11

aus Stickstoff oder Edelgas oder einem anderen inerten Gas mit Luft oder Sauerstoff darstellt. Beispielsweise kann Stickstoff und Luft so gemischt werden, daß ein Sauerstoffgehalt der Atmosphäre von 2 Vol.-% resultiert. Bis zu einer Temperatur von 500° C werden die Schichtstapel entbindert, wobei die Sinterung in der gleichen Atmosphäre erfolgt. Es können beispielsweise Bariumtitanat-Keramiken verwendet werden, wobei die Sinterung bei den dafür üblichen Temperaturen erfolgt.

10

15

5

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind Bauteilwiderstände von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefertigten PTC-Bauelementen in der Bauform 1210 mit 23 Elektroden in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt während des Sinterns dargestellt und mit der Sinterung an Luft verglichen.

Tabelle 1

Sauerstoffgehalt in Vol%	Bauteilwiderstand in Ω		
21 (Luft)	40		
7	25 9 2,5		
1			
0,5			

- 20 Es ist deutlich zu erkennen, wie durch Reduktion des Sauerstoffgehalts der Bauteilwiderstand verringert werden kann. Dies ist eine Folge der verringerten Oxidation des in den Innenelektroden enthaltenen metallischen Materials.
- Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt die Herstellung von PTC-Bauelementen mit kleinem Volumen und gleichzeitig geringem elektrischen Widerstand.
- Die folgende Tabelle 2 zeigt PTC-Bauteilwiderstände in Abhän-30 gigkeit von dem Volumen des PTC-Bauelements.



12

Tabelle 2

Bauform	Länge	Breite	Höhe in	erreich-	Volumen	v · R
	in mm	in mm	mm	barer	in mm,	in Ohm
				Bau-	,	· mm ·
				teilwi-		
				der-		
				stand		
				in Ohm		
0805	1,25	1,0	2,0	< 100	2,5	< 250
0805	1,25	1,7	2,0	< 100	4,25	< 425
1206	1,6	1,0	3,2	< 50	5,12	< 256
1206	1,6	1,7	3,2	< 50	8,7	< 435
1210	2,5	1,0	3,2	< 30	8,0	< 240
1210	2,5	2,0	3,2	< 30	16,0	< 480
1812	3,2	1,0	4,5	< 20	14,4	< 288
1812	3,2	2,0	4,5	< 20	28,8	< 576
2220	5,0	1,0	5,7	< 10	28,5	< 285
2220	5,0	2,0	5,7	< 10	57,0	< 570

15

20

30

35

P2002,0291



13

Patentansprüche

- 1. PTC-Bauelement
- mit einem Grundkörper (8), enthaltend übereinanderliegende Keramikschichten (4), die durch Elektrodenschichten (5) voneinander getrennt sind, bei dem die Keramikschichten (4) ein Keramikmaterial enthalten, das zumindest in einem Kennlinienteil der R/T-Kennlinie einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist,
- bei dem die Elektrodenschichten (5) alternierend mit seitlich am Bauelement angebrachten Sammelelektroden (6) kontaktiert sind,
 - mit einem Volumen V und einem ohmschen Widerstand R, gemessen zwischen den Sammelelektroden bei einer Temperatur zwischen 0°C und 40°C,
 - wobei gilt: $V \cdot R < 600 \Omega \cdot mm^3$.
 - 2. Bauelement nach Anspruch 1, das durch Gemeinsamsinterung von keramischen Grünfolien (1) und Elektrodenschichten (5) hergestellt ist.
 - 3. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die Elektrodenschichten (5) Wolfram enthalten.
- 25 4. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Elektrodenschichten (5) Wolframcarbid enthalten.
 - 5. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Elektrodenschichten WO enthalten.
 - 6. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei den die Elektrodenschichten eine Wolframverbindung enthalten, bei der das Wolfram eine Wertigkeit hat, die kleiner als +6 ist.
 - 7. Verfahren zur Herstellung eines PTC-Bauelements nach Anspruch 1 mit den Schritten:

14

- a) Herstellen eines Schichtstapels aus keramischen Grünfolien
- (1) mit dazwischenliegenden Elektrodenschichten (5),
- b) Entbindern und Sintern des Schichtstapels in einer Atmo-
- sphäre, die gegenüber Luft einen abgesenkten Sauerstoffgehalt aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 7,
 wobei der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre kleiner als 8 Vol. 10 % ist.
 - 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei das Entbindern bei einer Temperatur < 600° C erfolgt.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei das Sintern in einem Temperaturintervall zwischen 1000° C und 1200° C erfolgt.
 - 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10,
- wobei die Temperatur des Schichtstapels nach dem Entbindern wenigstens solange auf einer Temperatur gehalten wird, die mindestens der maximalen Temperatur des Entbinderns entspricht, bis das Sintern abgeschlossen ist.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei das Entbindern bei einem Sauerstoffgehalt zwischen 0,5 und < 8 Vol.-% durchgeführt wird.</p>
 - 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12,
- wobei das Sintern bei einem Sauerstoffgehalt durchgeführt wird, der dem Sauerstoffgehalt während des Entbinderns entspricht.
 - 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13,
- 35 wobei das Sintern bei einem Sauerstoffgehalt zwischen 0,1 und 5 Vol.-% durchgeführt wird.

S.21/36

P2002,0291

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, wobei der Sauerstoffgehalt nach dem Entbindern weiter abgesenkt wird.

15

- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15, wobei der Sauerstoffgehalt nach dem Entbindern kontinuierlich abgesenkt wird.
- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15,
 10 wobei nach dem Entbindern der Sauerstoffgehalt mit steigender
 Temperatur abgesenkt wird.
- 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 17,wobei nach Überschreiten einer maximalen Temperatur beim Sintern der Sauerstoffgehalt wieder erhöht wird.
 - 19. Verwendung eines Bauelements nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als SMD-fähiges PTC-Widerstandselement.



16

Zusammenfassung

PTC-Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

- Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Bauelements mit einem Grundkörper (8), enthaltend übereinanderliegende Keramikschichten (4), die durch Elektrodenschichten
 - (5) voneinander getrennt sind, bei dem die Keramikschichten
 - (4) ein Keramikmaterial enthalten, das zumindest in einem
- 10 Kennlinienteil der R/T-Kennlinie einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist mit den Schritten:
 - a) Herstellen eines Schichtstapels aus keramischen Grünfolien
 - (1) mit dazwischenliegenden Elektrodenschichten (5),
 - b) Entbindern und Sintern des Schichtstapels in einer Atmo-
- sphäre, die gegenüber Luft einen abgesenkten Sauerstoffgehalt aufweist.

Es gelingt die Herstellung von PTC-Bauelementen mit kleinem Volumen und kleinem Widerstand.

20 Figur 5 A

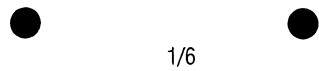


FIG 1

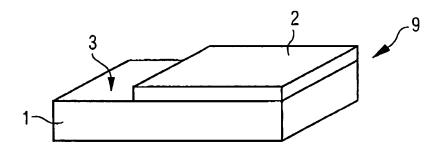
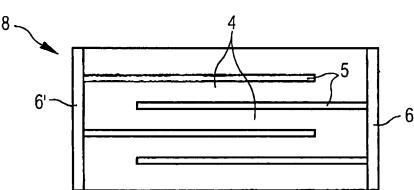


FIG 2



5.24/36



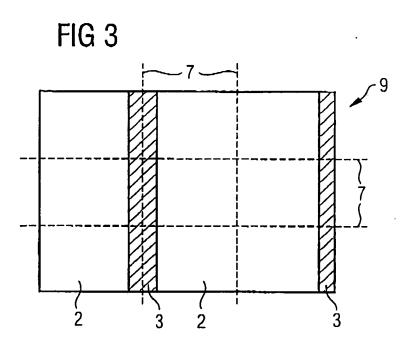
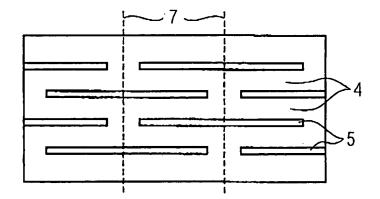
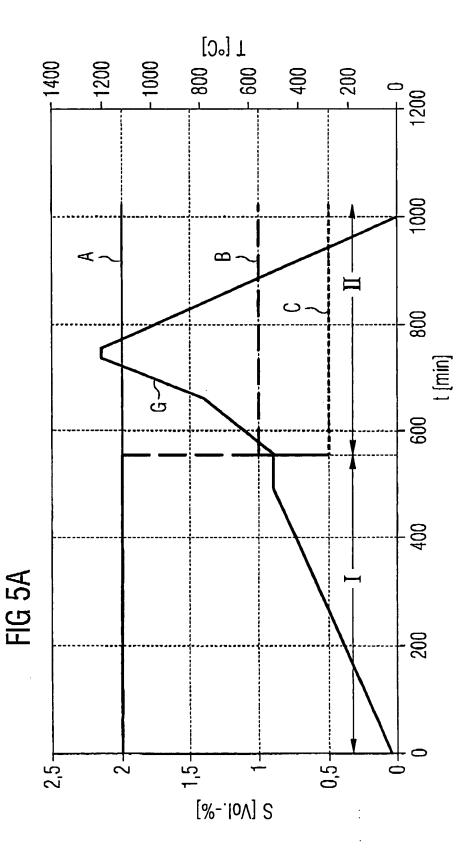


FIG 4

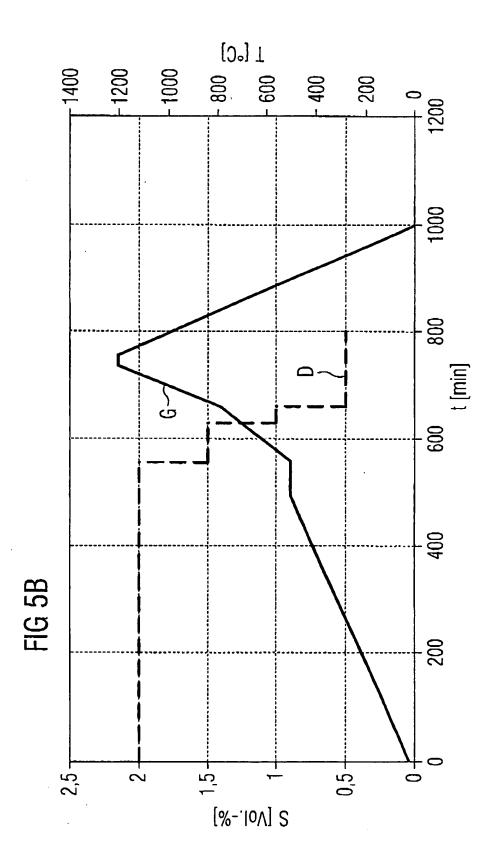


3

3/6







FA.EPPING

5/6

